

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003627

International filing date: 03 March 2005 (03.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-080183
Filing date: 19 March 2004 (19.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 1 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 0 1 8 3

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 8 0 1 8 3

出 願 人
Applicant(s): ▲吉▼田 和昭

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	KAZ-001
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01L 21/00304
【発明者】	
【住所又は居所】	大分県大分市大在中央1丁目12-4 メゾン芦刈 I I 4 0 3
【氏名】	吉田 和昭
【特許出願人】	
【識別番号】	304013559
【住所又は居所】	大分県大分市大在中央1丁目12-4 メゾン芦刈 I I 4 0 3
【氏名又は名称】	吉田 和昭
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	250384
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を含んでいる研磨用組成物。

【請求項 2】

シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を含んでいる研磨用組成物であって、無機塩の混合後にシリカ微粒子の凝集物が発生しない研磨用組成物。

【請求項 3】

無機塩がアルカリ金属塩、アンモニウム塩である請求項 1 あるいは請求項 2 の研磨用組成物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 研磨用組成物

【技術分野】

【０００１】

本発明は、半導体基板、ハードディスク基板などの研磨処理に用いる研磨用組成物に関する。詳しくは、シリカ微粒子、水、塩基性物質、無機塩を含んでいる研磨速度が向上した研磨用組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、半導体素子やハードディスクの小型化、大容量化などの高機能化が著しい。このため、半導体素子の基板であるシリコン・ウエハーやハードディスク基板には極めて高い平坦性、無傷性の表面を有するものが求められている。このような表面に加工するには、微細な粒子による一般に鏡面研磨と呼ばれる研磨処理が行われる。この研磨剤にはシリカ微粒子が一般に用いられている。実際、シリカ微粒子をpH10前後のアルカリ性溶液に懸濁させた研磨液と特殊構造の不織布を用いたメカニカル・ケミカル・ポリッシング（CMP）と呼ばれる技術によりLSI用シリコン・ウエハーの無擾乱鏡面仕上げとかプラナリゼーション加工が広く実用化されている。

【０００３】

研磨剤となるシリカは、無定形二酸化ケイ素、例えばコロイダルシリカ、フュームドシリカ、または沈殿法シリカ、粉碎法シリカなどであり、製造法や性状の異なるものが多種存在する。このうち、コロイダルシリカは、アルコキシシランをアンモニア存在下のゾルゲル反応により製造するか、ケイ酸ナトリウムをイオン交換樹脂で加水分解して製造する。このような湿式法により製造されるコロイダルシリカは、通常は水中に分散したスラリーとして得られる。

【０００４】

また、フュームドシリカは、四塩化ケイ素を火炎加水分解させることにより製造される。このフュームドシリカは、一次粒子が数個～数十個集まった鎖構造の二次粒子を形成している。また、沈殿法シリカは、ケイ酸ナトリウムと酸とを反応させることにより製造される含水非晶質二酸化ケイ素である。この沈殿法シリカは、球状一次粒子がブドウ状に凝集して一つの塊状粒子を形成しており、比表面積および細孔面積が比較的大きいという特徴を有する。粉碎法シリカとは、シリカ大粒子を粉碎、分級して製造したものであり、表面がごつごつしている。

【０００５】

シリカ微粒子は、水溶液中では凝集しやすいので、通常、アルカリ性溶液中で保存される。そして、研磨剤としてもシリカ微粒子をアルカリ性水溶液に分散させて保存され、使用される。例えば、商品名3900RS（株式会社フジミ製）あるいは商品名ILD-1300（ロデール・ニッタ株式会社製）などの研磨液はアンモニア溶液にシリカ微粒子を加えたシリカ微粒子アルカリ性研磨液である。また、シリカ微粒子をアルカリ性溶液に懸濁させた研磨液の例は、特許文献1にも記載されている。

【特許文献1】 特願2002-371781

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

製造法や形状の異なる各種のシリカ微粒子が研磨剤として使われている。しかし、基板材料を極めて高い平坦性、無傷性の表面に加工するという観点からは、アルコキシシランから製造したコロイダルシリカが、フュームドシリカや水ガラスを原料としたコロイダルシリカなどに比較し極めて優れている。しかしながら、コロイダルシリカには研磨速度が遅いという欠点がある。

【０００７】

研磨速度が遅いと、その適用範囲はシリコン・ウエハーのファイナル研磨工程におけるス

クラッチ傷を消すためのタッチポリッシュや半導体基板のメタル膜研磨の一部に脇役的に使われるに過ぎない。このような状況から、シリカ微粒子の研磨速度の向上が強く望まれていた。

【課題を解決するための手段】

【0008】

シリカ微粒子を研磨剤とする研磨液は通常アルカリ性で使用されている。アルカリ性で使われる理由は、研磨速度が向上するからである。研磨液にアンモニアを添加してシリコン・ウエハーの研磨速度を調べてみると、アルカリ性を高くすればするほど研磨速度が速くなることが確認できる。これが、シリカ微粒子の研磨速度を向上させる一つの手段であり、市販の研磨液にも研磨液をアルカリ性にするというこの手段が採用されている。しかし、シリカ微粒子はpHが9以上のアルカリ性水溶液には溶解しやすくなるので、実際の研磨液をむやみに高pHにすることは出来ない。また、アルカリ性が高いと、研磨処理後の廃研磨液の廃液処理という問題も生じる。そこで、本発明者はアルカリを大量に加えることではない研磨速度の向上方法を鋭意検討し本発明に到った。

【0009】

本発明は、

- (1) シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を含んでいる研磨用組成物。
 - (2) シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を含んでいる研磨用組成物であって、無機塩の混合後にシリカ微粒子の凝集物が発生しない研磨用組成物。
 - (3) 無機塩として、アルカリ金属塩、アンモニウム塩である研磨用組成物。
- により研磨速度の向上を図るものである。

【0010】

本発明の研磨用組成物は、シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を混合すれば容易に得られるが、シリカ微粒子、水、および塩基性物質を含んだ研磨用組成物を予め用意しこれに無機塩を添加しても容易に製造できる。従って、市販されているシリカ微粒子、水、および塩基性物質を含んだ研磨用組成物に無機塩を添加しても本発明の研磨用組成物を製造できる。この研磨用組成物の製造方法では、組成物中でシリカ微粒子が凝集し粒子径が変化し、研磨速度が変化するという不安定性がなくなり、長期間安定に保存することも可能である。また、本発明の研磨用組成物は、シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を含むものであるが、これ以外の通常研磨用組成物に含まれる濡れ剤などを含んでもいてもよい。

【0011】

シリカ微粒子、水、および塩基性物質を含んだ従来知られている研磨用組成物とこの研磨用組成物に無機塩を加えた本発明の研磨用組成物を比べると、本発明の研磨組成物の方が格段に大きい研磨速度をしめす。そして、シリカ微粒子、水、および塩基性物質を含む研磨用組成物に無機塩を混合した後にシリカ微粒子の凝集物が発生しない研磨用組成物であると一層大きな研磨速度をしめす。もし、シリカ微粒子の凝集物が発生すると、研磨速度が低下するからである。ここで言うシリカ微粒子の凝集物の発生とは、シリカ微粒子が会合或いは凝集して大きな粒子径に変化することであり、沈殿物の発生や溶液の白濁などとして観察される。この現象は過度に大量の無機塩を加えたりするとき生じる。また、アルカリ土類金属塩の場合、少量の添加でも凝集物が発生する。

【0012】

本発明の研磨用組成物に使用しうるシリカ微粒子は、いかなる製造法で製造したものでもよく、いかなる形状のものでもよい。しかし、フュームドシリカよりもコロイダルシリカの方が好ましい。フュームドシリカは高温の火炎中で合成されるため、往々にして、微粒子が互いに溶融して、表面が滑らかでないからである。従って、表面が滑らかであれば、高温で溶融したものでもよい。例えば、フュームドシリカを溶融して大粒子にした球状シリカも好ましいシリカ微粒子である。

【0013】

本発明の研磨用組成物に用いられるシリカ微粒子の粒子径は特に制限がないが、5～50

0 nmであることが好ましく、さらに20～200 nmであることがより好ましい。シリカの粒子径が微細すぎると、研磨処理時にパッド内の凸凹に埋没し、研磨能力を発揮できないからである。また、粒子径が大きすぎると研磨組成物中のシリカ微粒子が沈殿しやすく、ウエハーと研磨パッドの研磨界面に粒子が到達できなくなるからである。

【0014】

本発明の研磨組成物は塩基性物質を含有しているためアルカリ性である。このアルカリ性としては、pHで7.5から12.0の範囲が好ましい。さらに好ましいpHの範囲は、8.0から10.5である。pHの範囲が、8.0から10.5であると、無機塩添加による研磨速度の向上が著しいからである。また、pHが7.5より低い領域では、スラリーの安定性が低く、pHが12.0より高アルカリ性側ではシリカ微粒子が溶解して粒子径の減少が起こるからである。また、本発明の研磨組成物が塩基性物質を含んでいる理由は、シリカ微粒子、水、および塩基性物質を含んだ研磨用組成物は保存しやすく、これに無機塩を添加すれば、容易に本発明の研磨組成物が製造できるからである。

【0015】

本発明に使用できる塩基性物質には特に制限がないが、シリカ微粒子を会合させにくい化合物がよい。例えば、NaOHやKOHなどのアルカリ金属水酸化物若しくはNH₄OH（アンモニア水）等である。また、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）のようなアミン類も使える。好ましくは、KOH若しくはNH₄OH（アンモニア水）である。

【0016】

本発明の研磨用組成物中のシリカ微粒子の含有量は、研磨用組成物全体の重量を基準として、0.1～5.0%であることが好ましく、0.2～1.0%であることがより好ましい。多過ぎるとシリカ微粒子が凝集しやすくなり、研磨速度の低下を招くためである。

【0017】

本発明の無機塩としては、KCl、K₂SO₄、KNO₃、NaCl、Na₂SO₄、NaNO₃、NH₄Cl、NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₄などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩であり、これらを1種または数種を選択することが出来る。

【0018】

研磨用組成物中の無機塩の量は多いほどよい。これは多いほど研磨速度が増加するからである。しかし、多過ぎるとシリカ微粒子が凝集しやすくなり、研磨速度の低下を招くことがある。好ましい範囲は、研磨用組成物1リットルあたり、1.0 モル以下の無機塩を含む組成である。さらに好ましい範囲は、研磨用組成物1リットルあたり、0.5 モル以下の無機塩を含む組成である。好ましい範囲は、無機塩の種類、研磨用組成物のpHなどによっても異なる。

【発明の効果】

【0019】

本発明の研磨用組成物は、従来知られているシリカ微粒子、水、塩基性物質を含んだ研磨用組成物にくらべ格段に研磨速度が向上したものであり、製造も容易であり、濃いアルカリ性液の廃液処理の負担も少ない優れた研磨用組成物である。この研磨用組成物は半導体基板、ハードディスク基板などの研磨処理に広く使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明の実施の形態を説明するが、本発明の実施例を説明する前に、本発明の実施方法の概略を述べる。

【0021】

研磨処理は、研磨機にマルトー製ダイヤラップML-150Pを用い、研磨パッドにフジボー製EXP-2を使い、2インチのシリコン・ウエハーを研磨用組成物により以下の研磨条件で行った。

研磨用組成物の供給速度 20 ml/min

研磨圧力 0.180 kgf/cm²

研磨速度 80rpm

研磨時間 30分

この研磨前後にシリコン・ウェハーの質量を測定し、その減量値から研磨速度を計算した。テストした研磨用組成物の研磨速度を表示するのに、評価基準とした標準研磨用組成物の研磨速度を100%として、それとの相対値を用いた。

【0022】

次に、研磨用組成物の製造方法であるが、まず、シリカ微粒子、塩基性物質を含む標準研磨組成物は、研磨剤であるシリカ微粒子にアンモニア、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、純水、ジエチレングリコールなどを加え調製した。その組成は、アンモニア平均粒子径46nmのシリカを0.5重量%、アンモニア250wt.ppm、フジケミHEC-CF-X 175wt.ppm、ジエチレングリコール65wt.ppmを含んでいる。無機塩を含む本発明の研磨組成物は、標準研磨組成物に無機塩を添加して調製した。

【実施例】

【0023】

標準研磨用組成物に0.36mol/lの量に相当する表1に示す塩を添加して実施例1、実施例2、実施例3および実施例4の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、表1のような結果が得られた。表1から、無機塩を添加したいずれの本発明の研磨用組成物が無機塩を含まない標準研磨用組成物より高研磨速度であることがわかる。

表1 実施例1から実施例4

	塩の種類	研磨速度 (%)	備考(pH)
実施例1	塩化カリウム	341	9.7
実施例2	硫酸カリウム	322	9.8
実施例3	塩化ナトリウム	256	9.8
実施例4	硝酸ナトリウム	234	9.8

尚、塩化ナトリウムの添加の場合には、添加後しばらくしてシリカ粒子が凝集して沈殿し始めた。沈殿が存在するスラリーの研磨速度を同じ様にして測定したところ、168%であった。凝集による研磨速度の低下が観察された。しかし、これであっても無機塩を含有することによって研磨速度が増加することがわかる。

【0024】

標準研磨用組成物に0.14mol/lの表2に示す塩を添加して実施例5および実施例6の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、表2のようであった。表2から、無機塩を添加したいずれの本発明の研磨用組成物が無機塩を含まない標準用研磨用組成物より高研磨速度であることがわかる。

表2 実施例5および実施例6

	塩の種類	研磨速度 (%)	備考(pH)
実施例5	塩化カリウム	228	9.7
実施例6	塩化アンモニウム	150	8.3

【0025】

標準用研磨用組成物に0.07mol/lの表3に示す塩を添加して実施例7、比較例1および比較例2の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、表3のようであった。表3の実施例7から、無機塩を添加量がすくなくとも本発明の研磨用組成物が無機塩を含まない標準用研磨用組成物より高研磨速度であることがわかる。また、比較例1および比較例2はアルカリ土類金属塩を添加したものであるが、塩の添加後すぐにシリカ粒子が凝集して沈殿し始めた。そのため、研磨速度

を測定できなかった。

表3 実施例7、比較例1および比較例2

	塩の種類	研磨速度 (%)	備考(pH)
実施例7	塩化カリウム	185	9.7
比較例1	塩化カルシウム	測定不能	沈殿発生, 10.0
比較例2	塩化マグネシウム	測定不能	沈殿発生, 9.8

【0026】

標準研磨用組成物にアンモニア水0.29 mol/lと表4に示す塩を0.36 mol/l添加して実施例8、実施例9および比較例3の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、表4のようであった。表4から、無機塩を添加したいずれの本発明の研磨用組成物でも無機塩を含まない標準用研磨用組成物より高研磨速度であることがわかる。また、比較例3は標準研磨用組成物にアンモニアを加えてpHを増加させたものであるが、pHを高くすることによって研磨速度が増加することを示している。実施例8や実施例9は、アンモニアだけでなく、無機塩も加えた本発明の研磨用組成物であるが、アンモニアを加えただけよりも研磨速度が一層増加することを示している。しかし、その増加率はpHの低い実施例1や実施例4よりも低い。

表4 実施例8、実施例9および比較例3

	塩の種類	研磨速度 (%)	備考(pH)
実施例8	塩化カリウム	207	11.3
実施例9	硝酸ナトリウム	177	11.4
比較例3	なし	168	11.1

【0027】

標準研磨用組成物に塩化カリウム0.14 mol/lおよび塩化アンモニウム0.14 mol/lを加え、pH 8.3の本発明の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、154%であった。2種類の無機塩を添加しても、無機塩無添加の研磨用組成物より研磨速度が増加した。

【0028】

標準研磨用組成物に塩化カリウム0.71 mol/lを加え、pH 9.8の本発明の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物にはシリカ微粒子の沈殿が発生したが、攪拌しながら研磨に使用して研磨速度を前記の方法により測定した。その結果、研磨速度は171%であり、無機塩無添加の研磨用組成物より研磨速度が増加していた。しかし、沈殿の生じない実施例1、5、7、および8などの研磨速度より低いものであった。

【0029】

フュームドシリカを加熱して粒子径を増大させることによって製造した平均粒子径340 nmの球状シリカ微粒子を用いて研磨用組成物を調製した。製造方法はシリカ微粒子にアンモニア、ヒロドキシエチルセルロース(HEC)、純水を加えるものである。この研磨用組成物は、シリカを0.5 wt%、アンモニア2250 wt. ppm、フジケミHEC CF-X 175 wt. ppmを含んでいる。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ61%であった。この研磨用組成物の研磨速度が標準用研磨用組成物に比べ遅いけれど、これは粒子径が大きいためである。

【0030】

比較例4の研磨用組成物に塩化ナトリウム0.36 mol/lを加えて本発明の研磨用組成物を作製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、研磨速度は86%であった。この研磨用組成物は無機塩を添加しない比較例4の研磨用組成物と比べると研磨速度は141%に増加している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は半導体基板、ハードディスク基板などの研磨処理に用いる研磨速度の向上した研磨用組成物の提供を目的にしている。

【解決手段】 本発明では、シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を含んでいる研磨用組成物により研磨速度の向上を図る。この本発明の研磨用組成物はシリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を混合すれば製造できるが、従来知られているシリカ微粒子含有のアルカリ性研磨用組成物に無機塩を添加しても得られる。このとき、無機塩には、アルカリ金属塩、アンモニウム塩などが用いられる。無機塩を添加したとき、シリカ微粒子の凝集体が発生しない研磨用組成物であると研磨速度の向上が著しい。本発明のシリカ微粒子は粒子径が $1\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ 程度の粒子であり、塩基性物質には、 NaOH や KOH 若しくは NH_4OH （アンモニア水）等が用いられる。無機塩としては、 KCl 、 K_2SO_4 、 KNO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩などが適量用いられる。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書
【あて先】 特許庁長官（審査官） 殿
【事件の表示】

【出願番号】 特願2004- 80183

【補正をする者】

【識別番号】 304013559

【住所又は居所】 大分県大分市大在中央1丁目12-4 メゾン芦刈11403

【氏名又は名称】 吉田 和昭

【補正により増加する請求項の数】 1

【手続補正1】

【補正対象書類名】 特許請求の範囲

【補正対象項目名】 全文

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項1】

シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を含んでいる研磨用組成物。

【請求項2】

シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を含んでいる研磨用組成物であって、無機塩の混合後にシリカ微粒子の凝集物が発生しない研磨用組成物。

【請求項3】

無機塩がアルカリ金属塩、アンモニウム塩である請求項1あるいは請求項2の研磨用組成物。

【請求項4】

請求項1あるいは請求項2あるいは請求項3の研磨用組成物を用いた研磨方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 全文

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 研磨用組成物および研磨方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体基板、ハードディスク基板などの研磨処理に用いる研磨用組成物およびそれを用いた研磨方法に関する。詳しくは、シリカ微粒子、水、塩基性物質、無機塩を含んでいる研磨速度が向上した研磨用組成物およびその組成物を用いた研磨方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子やハードディスクの小型化、大容量化などの高機能化が著しい。このため、半導体素子の基板であるシリコン・ウエハーやハードディスク基板には極めて高い平坦性、無傷性の表面を有するものが求められている。このような表面に加工するには、微細な粒子による一般に鏡面研磨と呼ばれる研磨処理が行われる。この研磨剤にはシリカ微粒子が一般に用いられている。実際、シリカ微粒子をpH10前後のアルカリ性溶液に懸濁させた研磨液と特殊構造の不織布を用いたメカニカル・ケミカル・ポリッシング（CMP）と呼ばれる技術によりLSI用シリコン・ウエハーの無擾乱鏡面仕上げとかプラナリゼーション加工が広く実用化されている。

【0003】

研磨剤となるシリカは、無定形二酸化ケイ素、例えばコロイダルシリカ、フェームドシリ

カ、または沈澱法シリカ、粉碎法シリカなどであり、製造法や性状の異なるものが多種存在する。このうち、コロイダルシリカは、アルコキシシランをアンモニア存在下のゾルゲル反応により製造するか、ケイ酸ナトリウムをイオン交換樹脂で加水分解して製造する。このような湿式法により製造されるコロイダルシリカは、通常は水中に分散したスラリーとして得られる。

【０００４】

また、フュームドシリカは、四塩化ケイ素を火災加水分解させることにより製造される。このフュームドシリカは、一次粒子が数個～数十個集まった鎖構造の二次粒子を形成している。また、沈澱法シリカは、ケイ酸ナトリウムと酸とを反応させることにより製造される含水非晶質二酸化ケイ素である。この沈澱法シリカは、球状一次粒子がブドウ状に凝集して一つの塊状粒子を形成しており、比表面積および細孔面積が比較的大きいという特徴を有する。粉碎法シリカとは、シリカ大粒子を粉碎、分級して製造したものであり、表面がごつごつしている。

【０００５】

シリカ微粒子は、水溶液中では凝集しやすいので、通常、アルカリ性溶液中で保存される。そして、研磨剤としてもシリカ微粒子をアルカリ性水溶液に分散させて保存され、使用される。例えば、商品名３９００ＲＳ（株式会社フジミ製）あるいは商品名ＩＬＤ－１３００（ロデール・ニッタ株式会社製）などの研磨液はアンモニア溶液にシリカ微粒子を加えたシリカ微粒子アルカリ性研磨液である。また、シリカ微粒子をアルカリ性溶液に懸濁させた研磨液の例は、特許文献１にも記載されている。

【特許文献１】特願２００２－３７１７８１

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

製造法や形状の異なる各種のシリカ微粒子が研磨剤として使われている。しかし、基板材料を極めて高い平坦性、無傷性の表面に加工するという観点からは、アルコキシシランから製造したコロイダルシリカが、フュームドシリカや水ガラスを原料としたコロイダルシリカなどに比較し極めて優れている。しかしながら、コロイダルシリカには研磨速度が遅いという欠点がある。

【０００７】

研磨速度が遅いと、その適用範囲はシリコン・ウエハーのファイナル研磨工程におけるスクラッチ傷を消すためのタッチポリッシュや半導体基板のメタル膜研磨の一部に脇役的に使われるに過ぎない。このような状況から、シリカ微粒子の研磨速度の向上が強く望まれていた。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

シリカ微粒子を研磨剤とする研磨液は通常アルカリ性で使用されている。アルカリ性で使われる理由は、研磨速度が向上するからである。研磨液にアンモニアを添加してシリコン・ウエハーの研磨速度を調べてみると、アルカリ性を高くすればするほど研磨速度が速くなることが確認できる。これが、シリカ微粒子の研磨速度を向上させる一つの手段であり、市販の研磨液にも研磨液をアルカリ性にするというこの手段が採用されている。しかし、シリカ微粒子はｐＨが９以上のアルカリ性水溶液には溶解しやすくなるので、実際の研磨液をむやみに高ｐＨにすることは出来ない。また、アルカリ性が高いと、研磨処理後の廃研磨液の廃液処理という問題も生じる。そこで、本発明者はアルカリを大量に加えることではない研磨速度の向上方法を鋭意検討し本発明に到った。

【０００９】

本発明は、

- (１)シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を含んでいる研磨用組成物。
- (２)シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を含んでいる研磨用組成物であって、無機塩の混合後にシリカ微粒子の凝集物が発生しない研磨用組成物。

(3) 無機塩として、アルカリ金属塩、アンモニウム塩である研磨用組成物。

(4) 前述の組成物を用いる研磨方法。

により研磨速度の向上を図るものである。

【0010】

本発明の研磨用組成物は、シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を混合すれば容易に得られるが、シリカ微粒子、水、および塩基性物質を含んだ研磨用組成物を予め用意しこれに無機塩を添加しても容易に製造できる。従って、市販されているシリカ微粒子、水、および塩基性物質を含んだ研磨用組成物に無機塩を添加しても本発明の研磨用組成物を製造できる。この研磨用組成物の製造方法では、組成物中でシリカ微粒子が凝集し粒子径が変化し、研磨速度が変化するという不安定性がなくなり、長期間安定に保存することも可能である。また、本発明の研磨用組成物は、シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を含むものであるが、これ以外の通常研磨用組成物に含まれる濡れ剤などを含んでいてもよい。

【0011】

シリカ微粒子、水、および塩基性物質を含んだ従来知られている研磨用組成物とこの研磨用組成物に無機塩を加えた本発明の研磨用組成物を比べると、本発明の研磨組成物の方が格段に大きい研磨速度をしめす。そして、シリカ微粒子、水、および塩基性物質を含む研磨用組成物に無機塩を混合した後にシリカ微粒子の凝集物が発生しない研磨用組成物であると一層大きな研磨速度をしめす。もし、シリカ微粒子の凝集物が発生すると、研磨速度が低下するからである。ここで言うシリカ微粒子の凝集物の発生とは、シリカ微粒子が会合或いは凝集して大きな粒子径に変化することであり、沈殿物の発生や溶液の白濁などとして観察される。この現象は過度に大量の無機塩を加えたりするとき生じる。また、アルカリ土類金属塩の場合、少量の添加でも凝集物が発生する。

【0012】

本発明の研磨用組成物に使用しうるシリカ微粒子は、いかなる製造法で製造したものでもよく、いかなる形状のものでもよい。しかし、フュームドシリカよりもコロイダルシリカの方が好ましい。フュームドシリカは高温の火炎中で合成されるため、往々にして、微粒子が互いに溶融して、表面が滑らかでないからである。従って、表面が滑らかであれば、高温で溶融したものでもよい。例えば、フュームドシリカを溶融して大粒子にした球状シリカも好ましいシリカ微粒子である。

【0013】

本発明の研磨用組成物に用いられるシリカ微粒子の粒子径は特に制限がないが、5～500 nmであることが好ましく、さらに20～200 nmであることがより好ましい。シリカの粒子径が微細すぎると、研磨処理時にパッド内の凸凹に埋没し、研磨能力を発揮できないからである。また、粒子径が大きすぎると研磨組成物中のシリカ微粒子が沈殿しやすく、ウェハーと研磨パッドの研磨界面に粒子が到達できなくなるからである。

【0014】

本発明の研磨組成物は塩基性物質を含有しているためアルカリ性である。このアルカリ性としては、pHで7.5から12.0の範囲が好ましい。さらに好ましいpHの範囲は、8.0から10.5である。pHの範囲が、8.0から10.5であると、無機塩添加による研磨速度の向上が著しいからである。また、pHが7.5より低い領域では、スラリーの安定性が低く、pHが12.0より高アルカリ性側ではシリカ微粒子が溶解して粒子径の減少が起こるからである。また、本発明の研磨組成物が塩基性物質を含んでいる理由は、シリカ微粒子、水、および塩基性物質を含んだ研磨用組成物は保存しやすく、これに無機塩を添加すれば、容易に本発明の研磨組成物が製造できるからである。

【0015】

本発明に使用できる塩基性物質には特に制限がないが、シリカ微粒子を会合させにくい化合物がよい。例えば、NaOHやKOHなどのアルカリ金属水酸化物若しくはNH₄OH（アンモニア水）等である。また、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）のようなアミン類も使える。好ましくは、KOH若しくはNH₄OH（アンモニア水）で

ある。

【0016】

本発明の研磨用組成物中のシリカ微粒子の含有量は、研磨用組成物全体の重量を基準として、0.1～5.0%であることが好ましく、0.2～1.0%であることがより好ましい。多過ぎるとシリカ微粒子が凝集しやすくなり、研磨速度の低下を招くためである。

【0017】

本発明の無機塩としては、 KCl 、 K_2SO_4 、 KNO_3 、 $NaCl$ 、 Na_2SO_4 、 $NaNO_3$ 、 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 、 $(NH_4)_2SO_4$ などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩であり、これらを1種または数種を選択することが出来る。

【0018】

研磨用組成物中の無機塩の量は多いほどよい。これは多いほど研磨速度が増加するからである。しかし、多過ぎるとシリカ微粒子が凝集しやすくなり、研磨速度の低下を招くことがある。好ましい範囲は、研磨用組成物1リットルあたり、1.0 モル以下の無機塩を含む組成である。さらに好ましい範囲は、研磨用組成物1リットルあたり、0.5 モル以下の無機塩を含む組成である。好ましい範囲は、無機塩の種類、研磨用組成物のpHなどによっても異なる。

【0019】

本発明の研磨方法は前述の研磨用組成物を用いて行われる。研磨には、研磨液（スラリー）と特殊構造の不織布（研磨パッド）を用いた、いわゆるメカニカル・ケミカル・ポリッシング（CMP）と呼ばれる研磨方法が行われている。この研磨装置の概略を図1に示す。研磨は研磨パッド11とウエハー12の界面にスラリー13（スラリーの供給部は図示されていない）を連続的に供給しながら行われる。このとき研磨パッド11は研磨定盤14に貼り付けられ、ウエハー12はウエハー・キャリア15に貼り付けられている。そして、研磨定盤14とウエハー・キャリア15は回転しその相対速度差が付与され、研磨定盤14とウエハー12の間に研磨圧が負荷されている。

【発明の効果】

【0020】

本発明の研磨用組成物は、従来知られているシリカ微粒子、水、塩基性物質を含んだ研磨用組成物にくらべ格段に研磨速度が向上したものであり、製造も容易であり、濃いアルカリ性液の廃液処理の負担も少ない優れた研磨用組成物である。この研磨用組成物は半導体基板、ハードディスク基板などの研磨処理に広く使用することができる。この研磨用組成物で研磨することで研磨速度が向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明の実施の形態を説明するが、本発明の実施例を説明する前に、本発明の実施方法の概略を述べる。

【0022】

研磨処理は、研磨機にマルトー製ダイヤラップML-150Pを用い、研磨パッドにフジボー製EXP-2を使い、2インチのシリコン・ウエハーを研磨用組成物により以下の研磨条件で行った。

研磨用組成物の供給速度 20ml/min

研磨圧力 0.180kgf/cm²

研磨速度 80rpm

研磨時間 30分

この研磨前後にシリコン・ウエハーの質量を測定し、その減量値から研磨速度を計算した。テストした研磨用組成物の研磨速度を表示するのに、評価基準とした標準研磨用組成物の研磨速度を100%として、それとの相対値を用いた。

【0023】

次に、研磨用組成物の製造方法であるが、まず、シリカ微粒子、塩基性物質を含む標準研磨組成物は、研磨剤であるシリカ微粒子にアンモニア、ヒドロキシエチルセルロース（H

E C)、純水、ジエチレングリコールなどを加え調製した。その組成は、アンモニア平均粒子径46nmのシリカを0.5重量%、アンモニア250wt.ppm、フジケミHEC-CF-X 175wt.ppm、ジエチレングリコール65wt.ppmを含んでいる。無機塩を含む本発明の研磨組成物は、標準研磨組成物に無機塩を添加して調製した。

【実施例】

【0024】

実施例1、実施例2、実施例3および実施例4について以下に説明する。

標準研磨用組成物に0.36mol/lの量に相当する表1に示す塩を添加して実施例1、実施例2、実施例3および実施例4の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、表1のような結果が得られた。表1から、無機塩を添加したいずれの本発明の研磨用組成物が無機塩を含まない標準研磨用組成物より高研磨速度であることがわかる。

表1 実施例1から実施例4

	塩の種類	研磨速度(%)	備考(pH)
実施例1	塩化カリウム	341	9.7
実施例2	硫酸カリウム	322	9.8
実施例3	塩化ナトリウム	256	9.8
実施例4	硝酸ナトリウム	234	9.8

尚、塩化ナトリウムの添加の場合には、添加後しばらくしてシリカ粒子が凝集して沈殿し始めた。沈殿が存在するスラリーの研磨速度を同じ様にして測定したところ、168%であった。凝集による研磨速度の低下が観察された。しかし、これであっても無機塩を含有することによって研磨速度が増加することがわかる。

【0025】

実施例5および実施例6について以下に説明する。

標準研磨用組成物に0.14mol/lの表2に示す塩を添加して実施例5および実施例6の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、表2のようであった。表2から、無機塩を添加したいずれの本発明の研磨用組成物が無機塩を含まない標準用研磨用組成物より高研磨速度であることがわかる。

表2 実施例5および実施例6

	塩の種類	研磨速度(%)	備考(pH)
実施例5	塩化カリウム	228	9.7
実施例6	塩化アンモニウム	150	8.3

【0026】

実施例7、比較例1および比較例2について以下に説明する。

標準用研磨用組成物に0.07mol/lの表3に示す塩を添加して実施例7、比較例1および比較例2の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、表3のようであった。表3の実施例7から、無機塩を添加量がすくなくとも本発明の研磨用組成物が無機塩を含まない標準用研磨用組成物より高研磨速度であることがわかる。また、比較例1および比較例2はアルカリ土類金属塩を添加したものであるが、塩の添加後すぐにシリカ粒子が凝集して沈殿し始めた。そのため、研磨速度を測定できなかった。

表3 実施例7、比較例1および比較例2

	塩の種類	研磨速度(%)	備考(pH)
実施例7	塩化カリウム	185	9.7
比較例1	塩化カルシウム	測定不能	沈殿発生, 10.0
比較例2	塩化マグネシウム	測定不能	沈殿発生, 9.8

【0027】

実施例8、実施例9および比較例3について以下に説明する。

標準研磨用組成物にアンモニア水0.29 mol/lと表4に示す塩を0.36 mol/l添加して実施例8、実施例9および比較例3の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、表4のようであった。表4から、無機塩を添加したいずれの本発明の研磨用組成物でも無機塩を含まない標準用研磨用組成物より高研磨速度であることがわかる。また、比較例3は標準研磨用組成物にアンモニアを加えてpHを増加させたものであるが、pHを高くすることによって研磨速度が増加することを示している。実施例8や実施例9は、アンモニアだけでなく、無機塩も加えた本発明の研磨用組成物であるが、アンモニアを加えただけよりも研磨速度が一層増加することを示している。しかし、その増加率はpHの低い実施例1や実施例4よりも低い。

表4 実施例8、実施例9および比較例3

	塩の種類	研磨速度(%)	備考(pH)
実施例8	塩化カリウム	207	11.3
実施例9	硝酸ナトリウム	177	11.4
比較例3	なし	168	11.1

【0028】

実施例10について以下に説明する。

標準研磨用組成物に塩化カリウム0.14 mol/lおよび塩化アンモニウム0.14 mol/lを加え、pH 8.3の本発明の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、154%であった。2種類の無機塩を添加しても、無機塩無添加の研磨用組成物より研磨速度が増加した。

【0029】

実施例11について以下に説明する。

標準研磨用組成物に塩化カリウム0.71 mol/lを加え、pH 9.8の本発明の研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物にはシリカ微粒子の沈殿が発生したが、攪拌しながら研磨に使用して研磨速度を前記の方法により測定した。その結果、研磨速度は171%であり、無機塩無添加の研磨用組成物より研磨速度が増加していた。しかし、沈殿の生じない実施例1、5、7、および8などの研磨速度より低いものであった。

【0030】

比較例4について以下に説明する。

フュームドシリカを加熱して粒子径を増大させることによって製造した平均粒子径340 nmの球状シリカ微粒子を用いて研磨用組成物を調製した。製造方法はシリカ微粒子にアンモニア、ヒロドキシエチルセルロース(HEC)、純水を加えるものである。この研磨用組成物は、シリカを0.5 wt%、アンモニア2250 wt. ppm、フジケミHEC CF-X 175 wt. ppmを含んでいる。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ61%であった。この研磨用組成物の研磨速度が標準用研磨用組

成物に比べ遅いけれど、これは粒子径が大きいためである。

【 0 0 3 1 】

実施例 12 について以下に説明する。

比較例 4 の研磨用組成物に塩化ナトリウム 0.36 mol/l を加えて本発明の研磨用組成物を作製した。この研磨用組成物の研磨速度を前記の方法により測定したところ、研磨速度は 86% であった。この研磨用組成物は無機塩を添加しない比較例 4 の研磨用組成物と比べると研磨速度は 141% に増加している。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 2 】

【図 1】 研磨装置の説明図である。

【符号の説明】

【 0 0 3 3 】

1 1 研磨パッド

1 2 ウエハー

1 3 スラリー（研磨用組成物）

1 4 研磨定盤

1 5 ウエハー・キャリア

【手続補正 3】

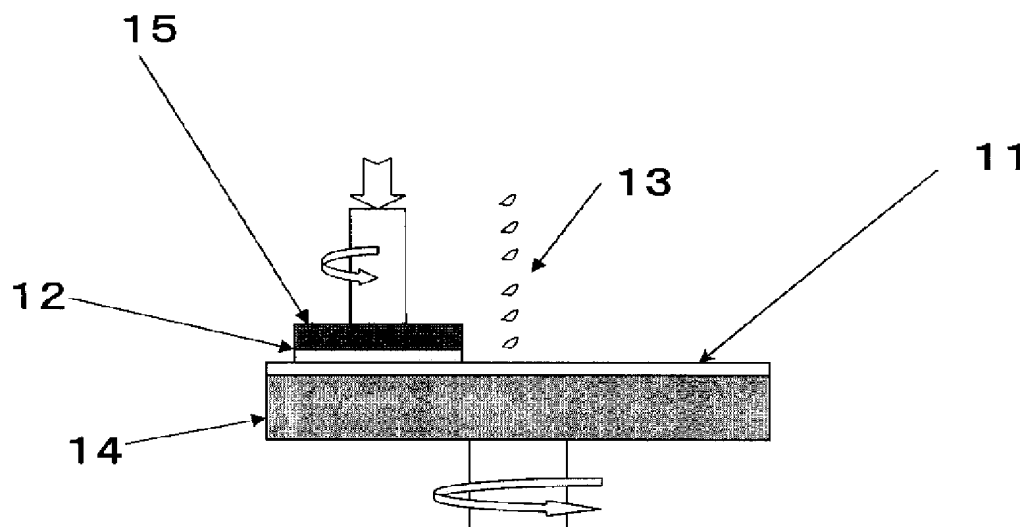
【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 1

【補正方法】 追加

【補正の内容】

【図 1】



【手続補正 4】

【補正対象書類名】 要約書

【補正対象項目名】 全文

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は半導体基板、ハードディスク基板などの研磨処理に用いる研磨速度の

向上した研磨用組成物およびそれを用いた研磨方法の提供を目的にしている。

【解決手段】本発明では、シリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を含んでいる研磨用組成物により研磨速度の向上を図る。この本発明の研磨用組成物はシリカ微粒子、水、塩基性物質、および無機塩を混合すれば製造できるが、従来知られているシリカ微粒子含有のアルカリ性研磨用組成物に無機塩を添加しても得られる。このとき、無機塩には、アルカリ金属塩、アンモニウム塩などが用いられる。無機塩を添加したとき、シリカ微粒子の凝集体が発生しない研磨用組成物であると研磨速度の向上が著しい。本発明のシリカ微粒子は粒子径が1 nm～500 nm程度の粒子であり、塩基性物質には、NaOHやKOH若しくはNH₄OH（アンモニア水）等が用いられる。無機塩としては、KCl、K₂SO₄、KNO₃、NaCl、Na₂SO₄、NaNO₃、NH₄Cl、NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₄などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩などが適量用いられる。

【選択図】 なし

出願人履歴

3 0 4 0 1 3 5 5 9

20040303

新規登録

大分県大分市大在中央1丁目12-4 メゾン芦刈 I I 4 0 3

▲吉▼田 和昭